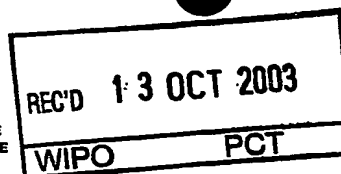


10/521760
Rec'd PCT/PTO

19 JAN 2005



A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'R' or 'R.' with a stylized flourish.

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 15 JUIL. 2003

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'M. Planche' with a stylized flourish.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 540 W / 250659

REMISE DES PIÈCES DATE 24 JUIL 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 24 JUIL 2002 Vos références pour ce dossier (facultatif) B0443FR		RESERVÉ À L'INPI NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH 109, Boulevard Haussmann 75008 PARIS	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Installation et procédé pour la production de froid par un système à sorption renversible			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		Centre National de la Recherche Scientifique	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public à caractère scientifique et technique	
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Adresse	Rue	3, rue Michel Ange	
	Code postal et ville	75016 PARIS	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈGES DATE 24 AOÛT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0209392		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		B0443FR	
<input checked="" type="checkbox"/> MANDATAIRE			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	109, boulevard Haussmann	
	Code postal et ville	75008	PARIS
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.53.30.26.30	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.53.30.26.39	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		sueur@compuserve.com	
<input checked="" type="checkbox"/> INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<input checked="" type="checkbox"/> RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<input checked="" type="checkbox"/> RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i> :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<input checked="" type="checkbox"/> SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Yvette SUEUR (CPI 92 - 1232)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI C. MARTIN	

L'invention concerne une installation et un procédé pour la production de froid par un système thermochimique, notamment pour la congélation de divers produits ou pour la production d'eau glacée.

On connaît des installations de production de chaleur ou de froid basées sur des changements de phase liquide/gaz ou des sorptions renversables entre un gaz, dit gaz de travail, et un sorbant liquide ou solide. Une sorption renversable peut être une absorption d'un gaz par un liquide, une adsorption d'un gaz sur un solide, ou une réaction entre un gaz et un solide. Une sorption renversable entre un sorbant S et un gaz G est exothermique dans le sens de la synthèse $S + G \rightarrow SG$, et endothermique dans le sens de la décomposition $SG \rightarrow S + G$. Dans un changement de phase liquide/gaz de G, la condensation est exothermique et l'évaporation est endothermique.

Ces phénomènes renversables peuvent être représentés sur le diagramme de Clausius-Clapeyron par leur droite d'équilibre

$$\ln P = f(-1/T), \text{ plus précisément } \ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

P et T étant respectivement la pression et la température, ΔH et ΔS étant respectivement l'enthalpie et l'entropie du phénomène (décomposition, synthèse, évaporation, condensation) mis en jeu, et R étant la constante des gaz parfaits.

L'étape endothermique peut être mise à profit dans une installation de ce type pour congeler divers produits (notamment de l'eau pour l'obtention de glaçons) ou pour la production d'eau froide.

Divers réacteurs et procédés reposant sur ces principes ont été décrits.

EP0810410 décrit un dispositif comprenant un réacteur et un évaporateur/condenseur reliés par une conduite munie d'une vanne. Le réacteur est le siège d'une réaction thermochimique ou d'une adsorption solide-gaz. Il comprend des moyens pour chauffer le solide qu'il contient et de moyens pour éliminer la chaleur de la réaction de synthèse exothermique, ces moyens étant constitués soit par un échangeur de chaleur, soit par l'augmentation de la masse thermique du

réacteur. Le réacteur est aménagé de telle sorte qu'avec son contenu, il ait une masse thermique suffisante pour absorber la chaleur produite lors de la réaction exothermique. Le procédé de gestion de ce dispositif consiste à mettre en communication l'évaporateur/condenseur avec le réacteur lorsque l'évaporateur/condenseur est rempli du gaz de travail sous forme liquide, ce qui a pour effet de refroidir l'évaporateur/condenseur par évaporation, puis mettre en marche les moyens destinés à chauffer le solide afin de refouler et condenser le gaz de travail vers l'évaporateur/condenseur. La mise en marche des moyens destinés à réchauffer le solide dans le réacteur débute avant que l'étape précédente ne soit terminée. Le froid produit à l'évaporateur/condenseur peut être utilisé pour produire de l'eau froide ou des glaçons. Toutefois, dans ce dispositif, les temps de cycles sont relativement longs du fait que la régénération du dispositif se fait à haute température T_h et que le refroidissement du réacteur se fait à la température ambiante T_o . Par conséquent, le réacteur parcourt une amplitude thermique entre la température de régénération et la température ambiante relativement importante ce qui induit un faible coefficient de performance.

EP-0835414 décrit un procédé pour la production de froid et/ou de chaleur pour des phénomènes thermochimiques mettant en œuvre un gaz G, dans une installation comprenant deux réacteurs (R_1 , R_2) contenant respectivement un sel (S_1 , S_2), un évaporateur pour le gaz G et un condenseur pour le gaz G. La température d'équilibre du sel S_1 est inférieure à la température d'équilibre du sel S_2 à une pression donnée. Les réacteurs sont placés en contact thermique de manière à pouvoir échanger de la chaleur. Les réacteurs, l'évaporateur et le condenseur sont mis en relation de manière sélective à l'aide de conduites munies de vannes. A l'état initial, les réacteurs et le condenseur sont en communication, à la pression du condenseur. Lors du fonctionnement, l'un des réacteurs est en mode de synthèse pendant que l'autre réacteur est en mode de décomposition. Dans ce mode de fonctionnement, le froid est produit à un seul niveau de

température, c'est-à-dire à la température d'évaporation dans l'évaporateur.

Le but de la présente invention est de fournir une installation et un procédé permettant une production
 5 frigorifique volumique très élevée, par exemple de l'ordre de 200 kW/m³, avec des durées de cycles fortement réduites et des performances plus intéressantes, notamment pour la production instantanée et rapide d'eau froide, ou pour la congélation rapide de divers produits (par exemple pour la
 10 production de glaçons).

Une installation selon la présente invention comprend un élément endothermique constitué par un dispositif (EC) et un élément exothermique constitué par un réacteur (1) et un réacteur (2). Elle est caractérisée en ce que :

- 15 - les réacteurs (1) et (2) sont en contact thermique, de sorte que chacun d'eux constitue une masse thermique active pour l'autre ;
- les réacteurs (1) et (2) et le dispositif (EC) sont munis de moyens permettant de les mettre sélectivement en
 20 communication ;
- le réacteur (1) et le réacteur (2) sont munis de moyens de chauffage (6) et de moyens (5) pour évacuer la chaleur ;
- au début du cycle
- 25 * les réacteurs (1) et (2) contiennent respectivement un sorbant S1 et un sorbant S2 susceptibles de participer à une sorption renversible mettant en jeu un gaz G, la courbe d'équilibre de la sorption renversible dans (1) étant située dans un domaine de
 30 température plus élevé que celui de la courbe d'équilibre de la sorption renversible dans (2) dans le diagramme de Clapeyron ;
- * le dispositif (EC) contient un composé G susceptible de subir un changement de phase liquide/gaz ou un sorbant SEC+G riche en gaz G susceptible de
 35 participer à une sorption renversible dont la température d'équilibre est inférieure à la

température d'équilibre de la sorption renversible dans le réacteur (2).

Dans un mode de réalisation particulier, le contact thermique entre les réacteurs (1) et (2) est réalisé en plaçant le réacteur (1) à l'intérieur du réacteur (2). Par exemple, les réacteurs (1) et (2) peuvent être concentriques, le réacteur (1) étant placé à l'intérieur du réacteur (2).

Dans un autre mode de réalisation, chacun des réacteurs (1) et (2) est constitué par plusieurs plaques creuses contenant les sorbants respectifs, les plaques de l'un étant alternées avec les plaques de l'autre. L'épaisseur des plaques est typiquement de l'ordre de 1 à 3 cm.

La sorption renversible dans les réacteurs (1) et (2) peut être choisie parmi les réactions chimiques renversables entre le gaz G et un solide, les adsorptions du gaz G sur un solide, et les absorptions du gaz G par un liquide.

Le phénomène renversible dans le dispositif (EC) peut être une sorption telle que définie ci-dessus ou un changement de phase liquide/gaz du gaz G. Les changements de phase liquide/gaz sont préférés, car ils permettent de produire du froid avec une plus grande vitesse qu'avec des sorptions les sorptions, du fait de la plus faible inertie thermique du système.

Dans la suite du texte, "sorption" désignera une sorption renversible, "phénomène" désignera un phénomène renversible choisi parmi les sorptions et les changements de phase liquide/gaz, "changement L/G" désignera le changement de phase liquide/gaz du gaz G, "S1", "S2" et "SEC" désigneront le sorbant à l'état pauvre en gaz ou le cas échéant G à l'état gazeux respectivement dans le réacteur (1), le réacteur (2) et le dispositif (EC), "S1+G", "S2+G" et "SEC+G" désigneront le sorbant à l'état riche en gaz ou le cas échéant G à l'état liquide respectivement dans le réacteur (1), le réacteur (2) et le dispositif (EC).

Comme exemple de gaz G, on peut citer l'ammoniac (NH_3) et ses dérivés, l'hydrogène (H_2), le dioxyde de carbone (CO_2), l'eau (H_2O), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le méthane

et d'autres gaz naturels. Comme réaction de sorption, on peut citer les réactions utilisant des ammoniacates (par exemple des chlorures, des bromures, des iodures ou des sulfates), des hydrates, des carbonates ou des hydrures.

5 Dans une installation selon l'invention, la production de froid a lieu au niveau du dispositif (EC). Si le froid est destiné à la production de glaçons ou d'eau froide, l'installation comprend en outre un réservoir (3) contenant de l'eau en contact thermique direct avec le dispositif
10 (EC). Si l'on veut produire des glaçons, on utilise de préférence un réservoir (3) compartimenté à la taille des glaçons souhaités. Lorsque l'installation est utilisée pour fabriquer de l'eau froide, le réservoir R peut être un serpentín dans lequel circule de l'eau, intégré à la paroi
15 du dispositif (EC). Si l'installation est destinée à congeler divers produits, le réservoir (3) a la forme adéquate pour contenir et congeler correctement les produits

Dans un mode de réalisation particulier, le dispositif (EC) contient en outre un matériau à changement de phase
20 liquide/ solide M. Le matériau à changement de phase M est choisi de telle sorte qu'il ait une température de solidification T_s inférieure à celle des produits à congeler ou à refroidir, ou inférieure à la température à laquelle on souhaite placer les produits à rafraîchir. Un écart de
25 température de quelques degrés, par exemple de 1°C à 10°C est convenable. Par exemple, cette température est de 0°C lorsque le but recherché est la fabrication de glaçons. Le matériau M peut être choisi par exemple parmi les paraffines telles que les n-alcanes ayant de 10 à 20 atomes de carbone,
30 les mélanges eutectiques et les solutions eutectiques.

La figure 1 représente un schéma d'une installation selon l'invention.

Sur cette figure, l'installation comprend un réacteur (1) muni de moyens de chauffage (6), un réacteur (2) en
35 contact thermique avec le réacteur (1) et muni de moyens de refroidissement (5), un dispositif (EC), des conduites munies de vannes V1 et V2 permettant de mettre les réacteurs (1) et (2) sélectivement en contact avec (EC). Le réacteur

(1) contient un sorbant S1 capable de former une sorption avec un gaz G. Le réacteur (2) contient un sorbant S2 capable de former une sorption avec le gaz G, la température d'équilibre de S1 étant supérieure à la température d'équilibre de S2 à une pression donnée. Le dispositif (EC) contient le gaz G à l'état liquide ou un sorbant SEC capable de former une sorption avec le gaz G, la température d'équilibre de SEC étant inférieure à la température d'équilibre de S2 à une pression donnée. Le dispositif (EC) est avantageusement un évaporateur/ condenseur (désigné ci-après par évaporateur) siège d'un changement de phase liquide/gaz (L/G). (EC) est en contact thermique direct avec un réservoir (3) intégré dans sa paroi et contenant de l'eau.

L'installation et le procédé selon l'invention sont particulièrement intéressants lorsque le dispositif (2) est un évaporateur/condenseur (désigné ci-après par évaporateur). Dans un mode de réalisation particulier, l'évaporateur a une structure telle que représentée sur les figures 2 et 3. La figure 2 représente une vue en section transversale, la figure 3 représente une vue en coupe longitudinale.

L'évaporateur est constitué par un cylindre (8) qui est fermé à ses deux extrémités et qui a une section circulaire. La section circulaire comporte à sa partie supérieure un arc de cercle concave correspondant à la section du bac à glaçon (7). Des ailettes creuses (9) sont placées à l'intérieur de l'évaporateur, dans le sens longitudinal. Un tube (10) relié à la conduite permettant le transfert du gaz G entre l'évaporateur et les réacteurs (1) ou (2) pénètre dans l'enceinte cylindrique de l'évaporateur par un alésage réalisé dans l'une des extrémités du cylindre, et il est placé directement sous la paroi du bac à glaçons (7). Le gaz de travail G sous forme d'un liquide en ébullition est placé dans le fond de l'évaporateur. L'espace entre les parois des ailettes est occupé par le matériau à changement de phase M.

La paroi extérieure de l'évaporateur (8) est réalisée dans un matériau ayant une diffusivité thermique élevée, c'est-à-dire une faible capacité thermique pour permettre une descente rapide de la température de paroi et une forte

conductivité thermique pour permettre une formation rapide des glaçons. Un matériau à base d'aluminium par exemple, qui a une capacité thermique faible et une conductivité élevée, est approprié en raison de sa compatibilité avec l'ammoniac, qui est un gaz fréquemment utilisé dans les installations pour la production de froid à des températures négatives. Les ailettes (9) augmentent la diffusion de la chaleur du liquide en ébullition vers le bac à glaçons, ainsi que la résistance mécanique de l'évaporateur. Le bac à glaçons 7 est muni de multiples cloisons transversales, placées de sorte à obtenir la forme souhaitée pour les glaçons. La forme globale du bac à glaçons possède une géométrie adaptée en demi-lune torique, ce qui permet un démoulage aisé des glaçons formés.

Le matériau à changement de phase M placé entre les parois des ailettes creuses maintient la température de l'évaporateur à une température basse, ce qui permet de prolonger la phase de production des glaçons pendant la phase transitoire de chauffage pour la régénération du réacteur isolé de l'évaporateur.

La configuration particulière du tube (10) et sa position dans l'enceinte de l'évaporateur sont telles que les gaz chauds, provenant du réacteur lors de la phase 5 de mise en communication du réacteur à haute pression et de l'évaporateur maintenu à basse pression par le matériau à changement de phase, viennent frapper en premier lieu la paroi du bac à glaçons, ce qui facilite le décollement des glaçons.

L'invention a également pour objet un procédé pour la production de froid par un système thermochimique qui comprend trois phénomènes renversables mettant en œuvre le gaz G, dans trois enceintes (EC), (1) et (2), les températures d'équilibre respectives $T_{E(EC)}$, $T_{E(1)}$ et $T_{E(2)}$ à une pression donnée étant telles que $T_{E(EC)} < T_{E(2)} < T_{E(1)}$, les enceintes (1) et (2) étant en contact thermique, caractérisé en ce que, à partir d'un état dans lequel les trois enceintes sont à température ambiante à la même pression,

- dans une première phase, on isole l'enceinte (1), on met en communication les enceintes (EC) et (2) pour

provoquer la synthèse exothermique dans (2), la chaleur formée étant absorbée par l'enceinte (1) ;

- dans une deuxième phase, on isole l'enceinte (2) et on met en communication les enceintes (EC) et (1) pour
5 provoquer la synthèse exothermique dans (1), la chaleur formée étant absorbée par l'enceinte (2) ;

- dans une troisième phase, on met en communication les trois enceintes et on apporte de l'énergie calorifique à l'enceinte (1) pour provoquer les étapes de décomposition
10 exothermique dans (1) et dans (2), en vue de régénérer l'installation, qu'on laisse ensuite revenir à la température ambiante.

De manière plus précise :

- au cours d'une phase préliminaire, on isole les
15 trois enceintes les unes des autres et on les place à la température ambiante, lesdites enceintes contenant respectivement SEC+G, S1 et S2 ;

- au cours d'une première phase, on met en communication les enceintes (EC) et (2), l'enceinte (1)
20 restant isolée, pour provoquer la synthèse exothermique dans (2) et la production de froid dans l'enceinte (EC) à la température d'équilibre dans (EC) correspondant à la pression dans l'ensemble formé par (2) et (EC) ;

- au cours d'une deuxième phase, on isole l'enceinte
25 (2) et on met en communication les enceintes (EC) et (1), pour provoquer la synthèse exothermique dans (1) et la production de froid dans l'enceinte (EC) à la température d'équilibre dans (EC) correspondant à la pression dans l'ensemble formé par (1) et (EC) ;

30 - au cours d'une troisième phase, on met en relation les trois enceintes pour provoquer la synthèse dans (EC) et la décomposition dans (2), et on apporte de l'énergie calorifique à (1) pour provoquer la décomposition dans (1) ;

- au cours d'une quatrième phase, on isole les trois
35 enceintes et on les laisse refroidir jusqu'à la température ambiante.

Le cycle de production de froid est ainsi complet.

Dans un mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention pour la production de froid est mis en œuvre à l'aide d'une installation telle que décrite ci-dessus, dans laquelle l'enceinte (EC) contient un matériau à
 5 changement de phase solide/liquide M. Le matériau à changement de phase M est choisi de telle sorte que le température de changement de phase soit au moins légèrement inférieure à la température de production de froid dans (EC) correspondant à la synthèse dans (2). Le processus se
 10 déroule de la même manière que dans le cas général décrit ci-dessus. Toutefois, lors de l'étape de régénération, la température dans l'enceinte (EC) est celle de la fusion du matériau M, induisant une température de régénération inférieure à ce qu'elle serait en l'absence du matériau à
 15 changement de phase. Cette variante de mise en œuvre du procédé de l'invention permet par conséquent de réduire la durée d'un cycle et la quantité d'énergie requise pour la régénération.

La mise en œuvre du procédé de l'invention dans une
 20 installation selon l'invention est décrite plus en détail ci-après par référence aux figures 4 à 7, pour une installation dans laquelle (EC) est un évaporateur/ condenseur. Les figures 4 à 7 représentent la position de l'installation dans le diagramme de Clausius-Clapeyron, aux différentes
 25 phases d'un cycle de fonctionnement. Les courbes sur les diagrammes correspondent à des phénomènes monovariants. Le fonctionnement de l'installation serait toutefois identique si l'on utilisait dans les réacteurs (1) et/ou (2) un phénomène divariant, correspondant par exemple à l'absor-
 30 ption du gaz G par une solution absorbante (par exemple eau/ NH_3 , eau/LiBr) ou à l'adsorption du gaz G sur la surface d'un solide actif (par exemple charbon actif ou zéolithe).

Phase initiale :

Au cours d'une phase initiale, on place les éléments
 35 (1), (2) et (EC) à la température ambiante T_0 et on les isole les uns des autres en maintenant les vannes V1 et V2 fermées. Les éléments étant isolés les uns des autres, ils se trouvent à leur pression d'équilibre respective à T_0 ,

désignées par PE^0 , $P1^0$ et $P2^0$. (1) et (2) contiennent respectivement S1 et S2. (EC) contient G sous forme liquide. S1, S2 et G sont choisis de telle sorte que $P1^0 < P2^0 < PE^0$. La situation des éléments est représentée par 1^0 , 2^0 et E^0 sur le diagramme de la figure 4.

Phase 1 : Phase de première production de froid

La vanne V_1 reste fermée. L'installation fonctionne par le réacteur (2) et l'évaporateur (EC). L'ouverture de la vanne V_2 provoque une égalisation de pression ($PE^1 = P2^1$) entre (EC) et (2). L'évaporateur (EC) passe de la position E^0 vers E^1 et le réacteur (2) de la position 2^0 vers 2^1 . L'évolution des positions respectives est représentée sur la figure 4. Dans l'état 2^1 , le réacteur (2) est en position de synthèse, tandis que dans l'état E^1 , l'évaporateur (EC) est en état d'évaporation. La mise en communication de (EC) et de (2) provoque une baisse brutale de température dans (EC) et la température passe de T_0 à T_{E1} . Cette baisse de température permet ainsi dans un premier temps la congélation rapide de l'eau contenu dans un bac (non représenté sur la figure 1) intégré à la paroi de l'évaporateur. Un premier pic de puissance est alors observé. Le gaz libéré par l'évaporation dans (EC) est absorbé par le sorbant S2 contenu dans (2), ce qui provoque une montée en température du réacteur (2) du fait que la sorption est fortement exothermique. L'énergie produite par la sorption dans (2) est absorbée par le réacteur (1) qui est isolé de (EC) mais en contact thermique avec (2). Le réacteur (1) constitue alors une capacité thermique permettant au réacteur (2) de se maintenir loin de son équilibre thermodynamique. Le réacteur (1) passe alors de la position 1^0 vers la position 1^1 en restant sur sa droite d'équilibre thermodynamique.

Phase 2 : Phase de seconde production de froid

Lorsque la synthèse est totale dans le réacteur (2) à la fin de la phase 1 [dont la durée est déterminée par la nature et les quantités d'éléments mis en œuvre dans (2) et (EC)], on ferme la vanne V_2 et on ouvre immédiatement la vanne V_1 . L'installation fonctionne alors par le réacteur

(1) et l'évaporateur (EC). L'équilibre de pression qui s'établit entre le réacteur (1) et l'évaporateur (EC) fait passer ces éléments des positions représentées par E^1 et 1^1 aux positions représentées par E^2 et 1^2 . Cette évolution est représentée sur la figure 5.

Du froid est produit dans l'évaporateur (EC) en E^2 , c'est-à-dire à une température inférieure T_{E2} à la température de production de froid T_{E1} dans la phase 1. Du fait que les phases 1 et 2 s'effectuent à la suite l'une de l'autre, elles donnent des puissances fortes de production de froid à T_{E2} , n'entraînant (EC) que du niveau T_E^1 vers T_E^2 . Lors de cette phase, le réacteur (2) joue le rôle de capacité thermique pour le réacteur (1). Le réacteur (2) qui absorbe la chaleur de réaction exothermique issu du réacteur (1), monte en température et se place sur son équilibre thermodynamique en 2^2 . Grâce cette capacité thermique, le réacteur (1) reste en 1^2 qui est une position éloignée de son équilibre thermodynamique, ce qui permet un second pic de forte production de puissance frigorifique.

20 Phase 3 : phase de décollement des glaçons et de et de régénération

A la fin ou avant la fin de la phase 2, on ouvre la vanne V_2 , la vanne V_1 restant ouverte.

Les éléments (1), (2) et (EC) sont en position 1^3 , 2^3 et C^3 à un niveau de pression intermédiaire entre celui des phases 1 et 2. Le contenu du réacteur (2) est en position de décomposition et le contenu du réacteur (1) reste en position de synthèse. Les écarts à l'équilibre de ces synthèse/décomposition restent importants, à cause du contact thermique qui existe entre les réacteurs (1) et (2). Il en résulte que la décomposition dans le réacteur (2) est plus rapide que la synthèse qui se termine dans le réacteur (1). Ainsi, une condensation est enclenchée immédiatement dans le dispositif (EC) qui est à la position C^3 . Cette condensation exothermique est possible car la chaleur est absorbée par la fusion superficielle des glaçons, ce qui induit leur décollement. La mise en route des moyens de chauffage (6) dans (1) dès le début de cette phase (en même temps que l'ouver-

ture de la vanne V2, entraîne la condensation dans (EC) qui est à la position C^3 à ce niveau de pression intermédiaire. La fin de décomposition est obtenue quand la condensation est à nouveau possible, c'est-à-dire lorsque le réacteur (1) se trouve en position 1^4 . La température T_1^4 est la température de régénération (T_{reg}) et le dispositif (EC) est en position C^4 , ce qui entraîne le réacteur (2) dans la position 2^4 à ce niveau de pression. Le décollement et l'évacuation des glaçons implique que l'extraction de la chaleur de cette condensation exothermique doit s'effectuer dans un puits de chaleur, pouvant être l'air ambiant ou un circuit de refroidissement. L'évolution de la position des différents éléments est représenté sur la figure 6.

Phase 4 : Phase de refroidissement et de retour à la phase initiale

Dès que la régénération des réacteurs (1) et (2) est terminée, on ferme les vannes V1 et V2. Les réacteurs ainsi isolés sont alors refroidis, soit naturellement, soit à l'aide des moyens de refroidissement (5) (ventilateur, circuit de refroidissement,...) provoquant une baisse de température et de pression. Chaque élément évolue selon sa courbe d'équilibre thermodynamique jusqu'à atteindre la température ambiante et retrouver ainsi le positionnement initial respectivement en E^0 , 1^0 et 2^0 . Le dispositif se met ainsi dans les conditions initiales de la phase de stockage de la production de froid du début du cycle de fonctionnement. L'évolution de la position des différents éléments au cours de cette phase est représentée sur la figure 7.

Lorsque le procédé de l'invention est mis en œuvre avec une installation dans laquelle l'enceinte (EC) contient en outre un matériau à changement de phase M dont la température de changement de phase T_M est au moins légèrement inférieure à la température de production de froid T_{E1} dans (EC) correspondant à la synthèse dans (2), la régénération des sorbants dans les réacteurs (1) et (2) est plus rapide. Les états successifs dans lesquels se trouvent les réacteurs (1) et (2) et l'enceinte (EC) au cours des phases successives sont montrés sur le diagramme de Clausius-

Clapeyron représenté sur la figure 8. Dans ce mode de réalisation, le dispositif (EC) peut avoir la configuration représentée sur les figures 2 et 3.

Phase initiale :

- 5 Elle est analogue à la phase initiale décrite ci-dessus. Les éléments (1), (2) et (EC) sont dans la position représentée par 1^0 , 2^0 et E^0 sur la figure 8.

Phase 1 : Phase de première production de froid

- 10 La vanne V_1 reste fermée. L'installation fonctionne par le réacteur (2) et l'évaporateur (EC). L'ouverture de la vanne V_2 provoque une égalisation de pression ($P_E^1 = P_2^1$) entre (EC) et (2). L'évaporateur (EC) passe de la position E^0 vers E^1 et le réacteur (2) de la position 2^0 vers 2^1 . Dans l'état 2^1 , le réacteur (2) est en position de synthèse, 15 tandis que dans l'état E^1 , l'évaporateur (EC) est en état d'évaporation.

- La mise en communication de (EC) et de (2) provoque une baisse brutale de la température dans (EC) qui passe de T_0 à T_{E1} . Cette baisse de température permet ainsi dans un premier 20 temps la congélation rapide de l'eau contenu dans un bac 7 intégré à la paroi de l'évaporateur, puis la solidification du matériau M. Le gaz libéré par l'évaporation dans (EC) est absorbé par le sorbant S2 contenu dans (2), ce qui provoque une montée en température du réacteur (2) du fait que la 25 sorption est fortement exothermique. L'énergie produite par la sorption dans (2) est absorbée par le réacteur (1) qui est isolé de (E) mais en contact thermique avec (2). Le réacteur (1) constitue alors une capacité thermique permettant au réacteur (2) de se maintenir loin de son 30 équilibre thermodynamique. Le réacteur 1 passe alors de la position 1^0 vers la position 1^1 en restant sur sa droite d'équilibre thermodynamique.

Phase 2 : Phase de seconde production de froid

- La présence d'un matériau à changement de phase dans 35 (EC) ne modifie pas le déroulement de la phase 2. A la fin de cette phase, les réacteurs (1) et (2) et l'enceinte (EC) se trouvent dans les positions respectives 1^2 , 2^2 , E^2 .

Phase 3 : phase de décollement des glaçons et de régénération

A la fin de la phase 2, on ouvre la vanne V_2 , la vanne V_1 restant ouverte.

- 5 L'ouverture des vannes V_1 et V_2 et la mise en route du chauffage de le réacteur (1) déclenche la désorption dans le réacteur (2) et le décollement des glaçons, la fin de la synthèse dans le réacteur (1) suivie de la désorption dans (1) à la température T_{E1} imposée par la fusion de l'eutectique. La régénération dans (1), entraînant donc
10 celle dans (2) à la pression $P_{C4} \approx P_{E1}$, s'effectue à la température $T_{E4}' < T_{14}'$ donc dans un temps plus restreint

Phase 4 : Phase de refroidissement et de retour à la phase initiale

- 15 Le retour à la température T_0 s'effectue, pour l'ensemble de l'installation, en un temps plus court en présence d'un matériau à changement de phase, du fait que le réacteur (1) se trouve à une température plus basse.

- L'installation selon l'invention dans sa configuration
20 la plus générale, gérée par le procédé de l'invention, permet ainsi de produire du froid de forte puissance sur des durées très courtes, qui peuvent permettre la production quasi-instantanée de glaçons par exemple. En outre, lorsque l'installation contient un matériau à changement de phase
25 dans l'élément endothermique, la température de régénération dans le réacteur fonctionnant à la température la plus élevée est diminuée, ce qui d'une part raccourcit la durée du processus et diminue la consommation d'énergie.

Revendications

1. Installation pour la production de froid et/ou de chaleur, comprenant un élément endothermique constitué par un dispositif (EC) et un élément exothermique constitué par un réacteur (1) et un réacteur (2), caractérisée en ce que :
- les réacteurs (1) et (2) sont en contact thermique, de sorte que chacun d'eux constitue une masse thermique active pour l'autre ;
 - les réacteurs (1) et (2) et le dispositif (EC) sont munis de moyens permettant de les mettre sélectivement en communication ;
 - le réacteur (1) et le réacteur (2) sont munis de moyens de chauffage (6) et de moyens (5) pour évacuer la chaleur ;
- 15 - au début d'un cycle :
- * les réacteurs (1) et (2) contiennent respectivement un sorbant S1 et un sorbant S2 susceptibles de participer à une sorption renversible mettant en jeu un gaz G, la température d'équilibre de la sorption renversible dans (1) étant supérieure à la température d'équilibre de la sorption renversible dans (2) à une pression donnée ;
 - * le dispositif (EC) contient un composé G susceptible de subir un changement de phase liquide/gaz ou un sorbant SEC+G riche en gaz G susceptible de participer à une sorption renversible dont la température d'équilibre est inférieure à la température d'équilibre de la sorption renversible dans le réacteur (2).
2. Installation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la sorption renversible dans les réacteurs (1) et (2) est choisie parmi les réactions chimiques renversables entre le gaz G et un solide, les adsorptions du gaz G sur un solide, et les absorptions du gaz G par un liquide.
3. Installation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le phénomène renversible dans le dispositif (EC) est un changement de phase liquide/gaz.

4. Installation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le phénomène renversible dans le dispositif (EC) est une sorption choisie parmi les réactions chimiques renversables entre le gaz G et un solide, les adsorptions du gaz G sur un solide, et les absorptions du gaz G par un liquide.

5. Installation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dispositif (EC) est en contact thermique direct avec un réservoir (3) contenant de l'eau.

10 6. Installation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dispositif (EC) contient en outre un matériau à changement de phase liquide/ solide, dont la température de changement de phase est inférieure à la température de production de froid.

15 7. Installation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dispositif (EC) est un évaporateur constitué par un cylindre (8) qui est fermé à ses deux extrémités, dont la section circulaire comporte à sa partie supérieure un arc de cercle concave correspondant à la section du bac à glaçon (7) et qui comprend en outre :

- des ailettes creuses (9) placées à l'intérieur du cylindre, dans le sens longitudinal, l'espace entre les ailettes creuses étant occupé par un matériau à changement de phase solide/liquide ;

25 - un tube (10) relié à une conduite permettant le transfert du gaz G entre l'évaporateur et le réacteur (2) pénètre dans l'enceinte cylindrique de l'évaporateur par un alésage réalisé dans l'une des extrémités du cylindre, et placé directement sous la paroi du bac à glaçons (7). Le gaz de travail G sous forme d'un liquide en ébullition est placé dans le fond de l'évaporateur.

8. Installation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le réacteur (1) est placé à l'intérieur du réacteur (2).

35 9. Installation selon la revendication 8, caractérisée en ce que les réacteurs (1) et (2) sont concentriques, le réacteur (1) étant placé à l'intérieur du réacteur (2).

10. Installation selon la revendication 1, caractérisée en ce que chacun des réacteurs (1) et (2) est constitué par plusieurs plaques creuses contenant les sorbants respectifs, les plaques de l'un étant alternées avec les
5 plaques de l'autre.

11. Installation selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'écart entre la température de changement de phase du matériau à changement de phase et la température de production de froid est de 1°C à 10°C.

10 12. Procédé pour la production de froid par un système thermochimique qui comprend trois phénomènes renversables mettant en œuvre le gaz G, dans trois enceintes (EC), (1) et (2), les températures d'équilibre respectives $T_{E(EC)}$, $T_{E(1)}$ et $T_{E(2)}$ à une pression donnée étant telles que $T_{E(EC)} < T_{E(2)} <$
15 $T_{E(1)}$, les enceintes (1) et (2) étant en contact thermique, caractérisé en ce que, à partir d'un état dans lequel les trois enceintes sont à température ambiante à la même pression :

- dans une première phase, on isole l'enceinte (1), on
20 met en communication les enceintes (EC) et (2) pour provoquer la synthèse exothermique dans (2), la chaleur formée étant absorbée par l'enceinte (1) ;

- dans une deuxième phase, on isole l'enceinte (2) et on met en communication les enceintes (EC) et (1) pour
25 provoquer la synthèse exothermique dans (1), la chaleur formée étant absorbée par l'enceinte (2) ;

- dans une troisième phase, on met en communication les trois enceintes et on apporte de l'énergie calorifique à l'enceinte (1) pour provoquer les étapes de décomposition
30 exothermique dans (1) et dans (2), en vue de régénérer l'installation, qu'on laisse ensuite revenir à la température ambiante.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que :

35 - dans l'état initial, les enceintes (EC), (1) et (2) sont isolées les unes des autres et placées à la température ambiante, les enceintes (1) et (2) contiennent leur sorbant respectif S1 et S2 à l'état pauvre en gaz G, et l'enceinte

(EC) contient G à l'état liquide ou le sorbant à l'état riche en gaz G ;

- au cours de la première phase, la mise en communication des enceintes (EC) et (2) provoque la
5 production de froid dans l'enceinte (EC) à la température d'équilibre dans (EC) correspondant à la pression dans l'ensemble formé par (2) et (EC) ;

- au cours de la deuxième phase, la mise en communication des enceintes (EC) et (1) provoque la
10 production de froid dans l'enceinte (EC) à la température d'équilibre dans (EC) correspondant à la pression dans l'ensemble formé par (1) et (EC) ;

- au cours de la troisième phase, la mise en relation des trois enceintes provoque la synthèse dans (EC) et la
15 décomposition dans (2), puis l'apport de l'énergie calorifique à (1) provoque la décomposition dans (1).

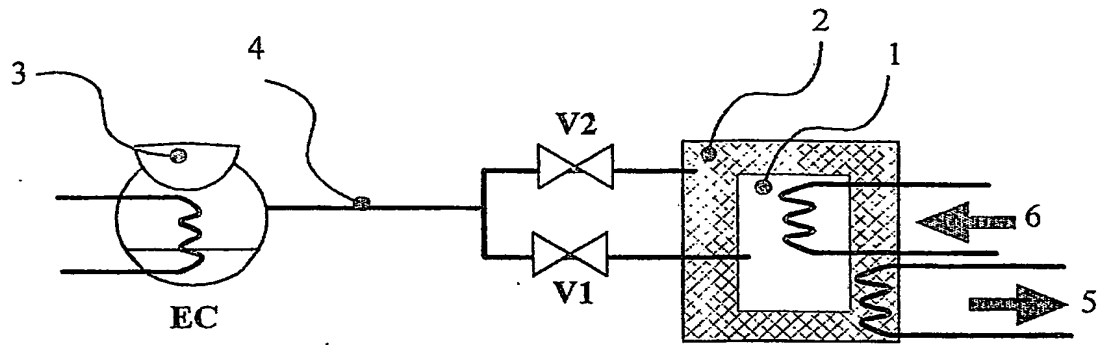


Fig. 1

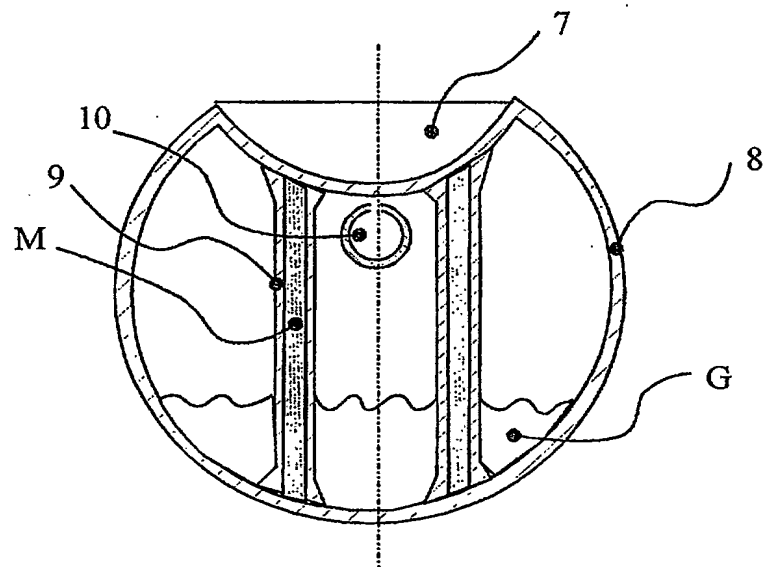


Fig. 2

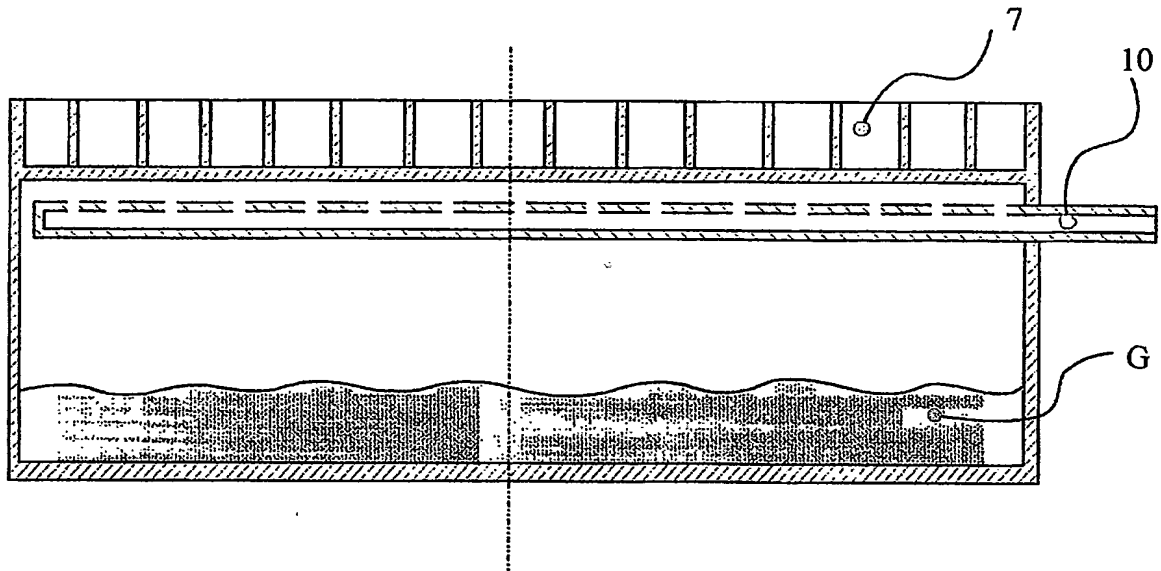


Fig. 3

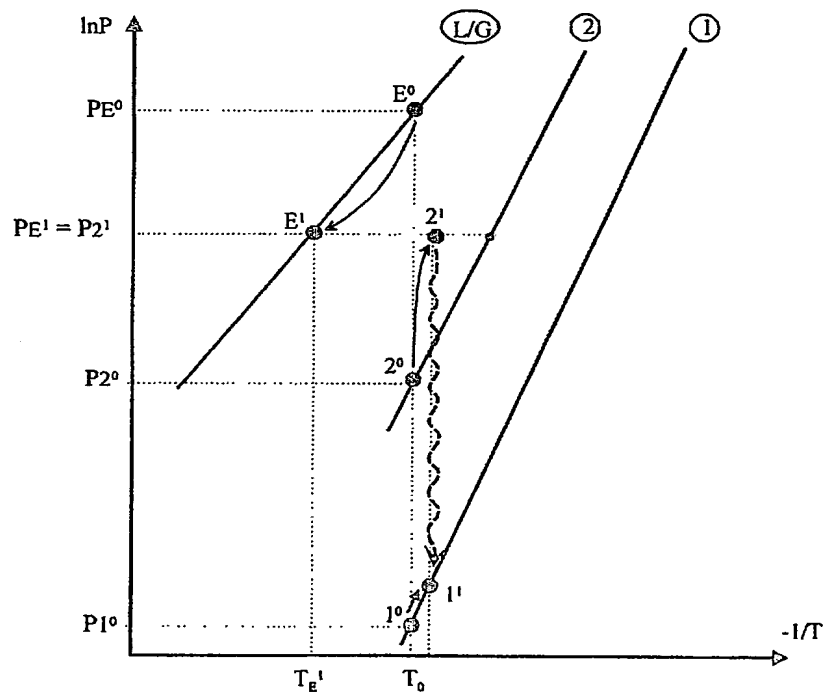


Fig. 4

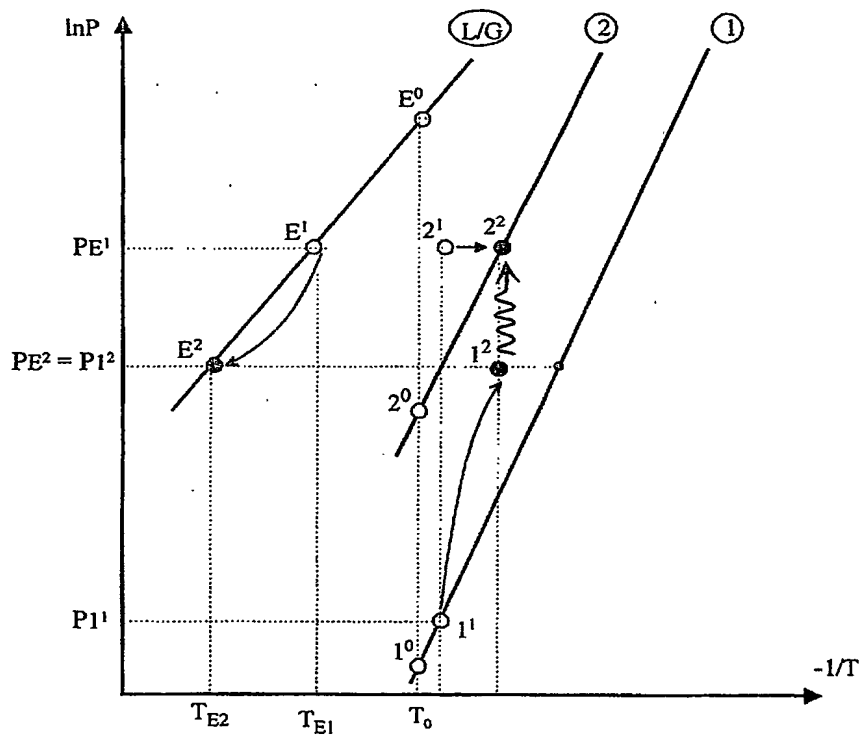


Figure 5

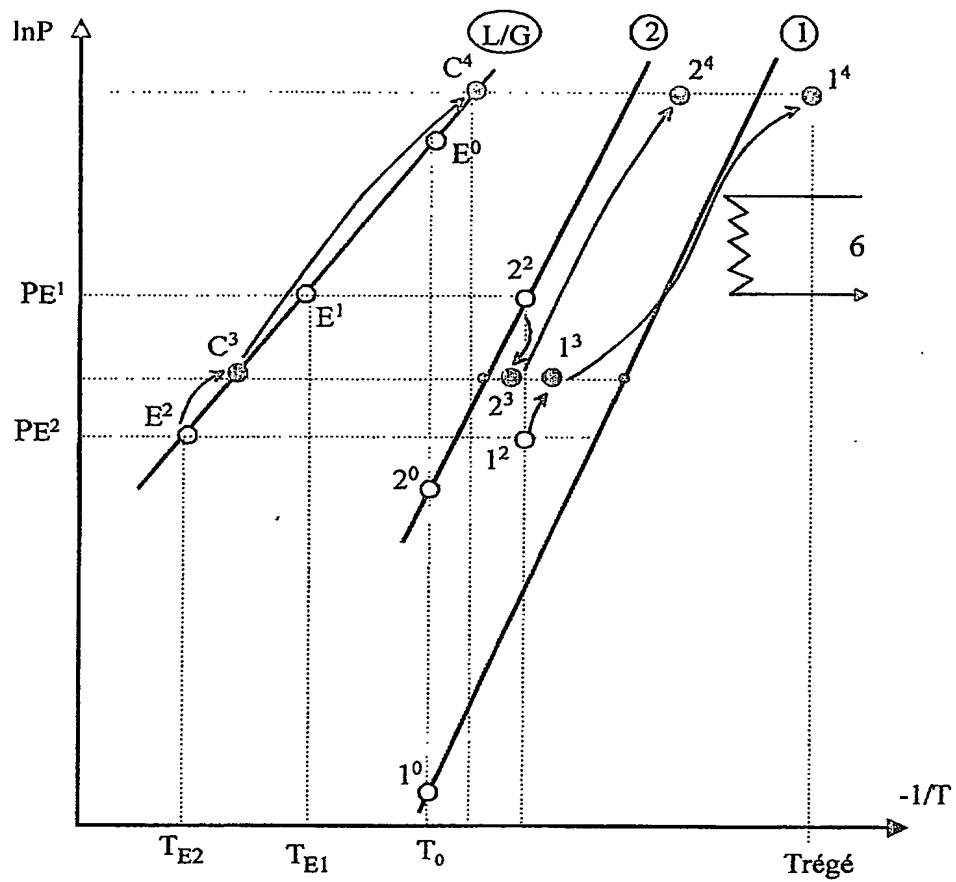


Figure 6

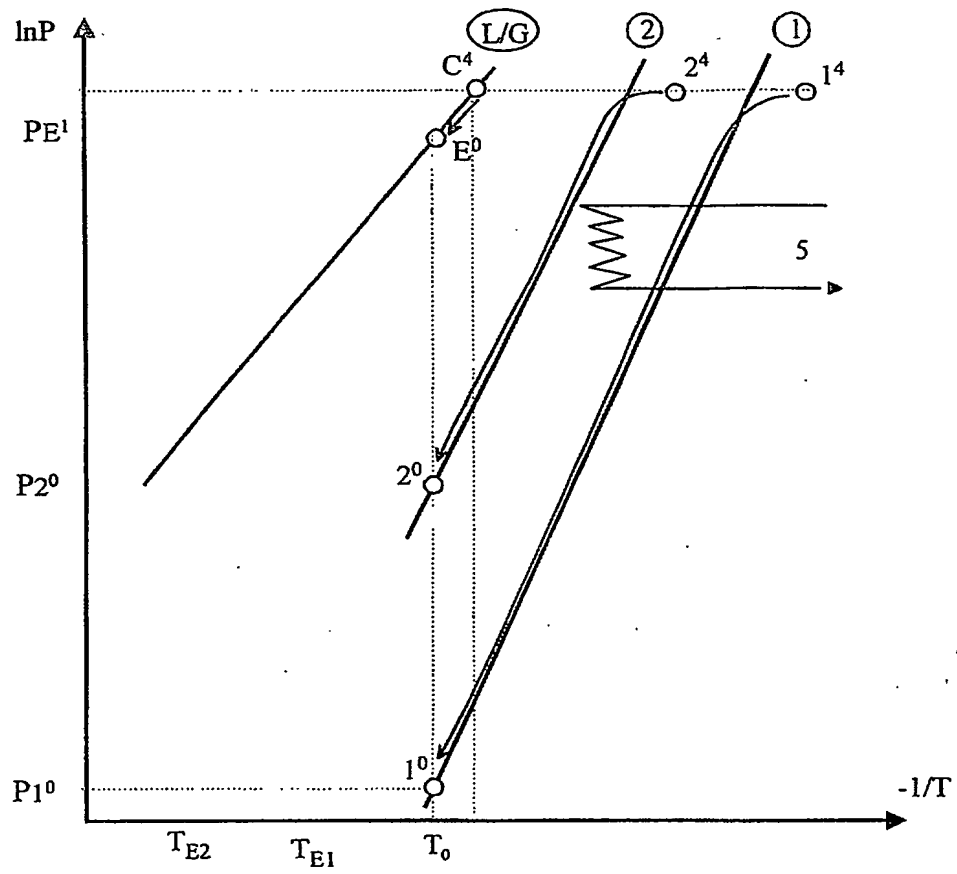


Fig. 7

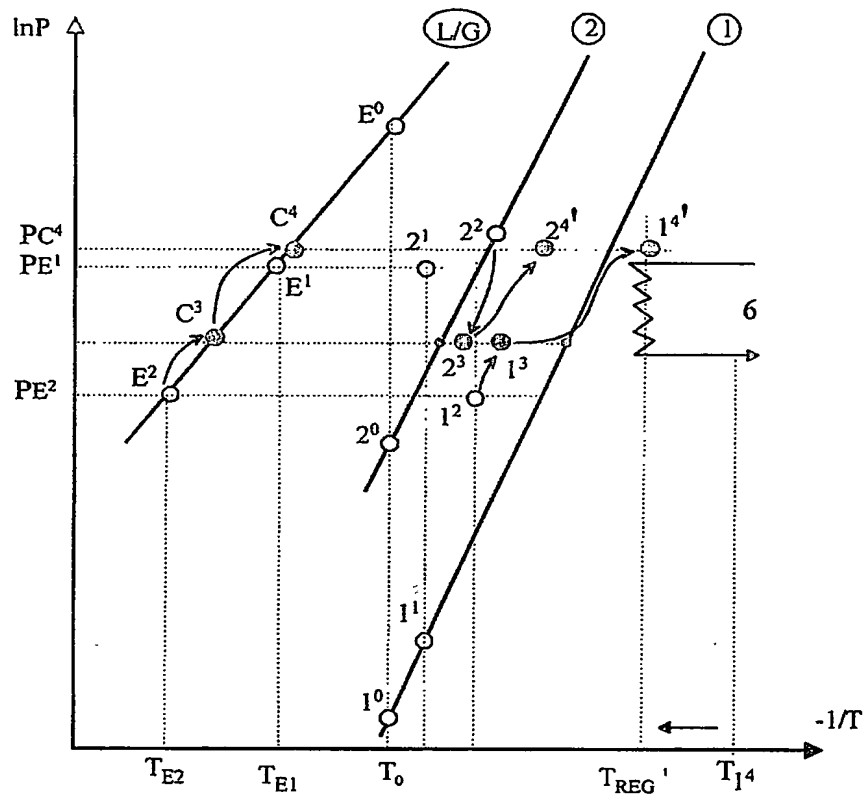


Fig. 8



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


N° 11 235 02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0443FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 09392	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Installation et procédé pour la production de froid par un système à sorption renversible			
LE(S) DEMANDEUR(S) : Centre National de la Recherche Scientifique 3, rue Michel Ange 75016 PARIS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		STITOU	
Prénoms		Driss	
Adresse	Rue	4, rue Cabrit	
	Code postal et ville	66570	ST NAZAIRE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		SPINNER	
Prénoms		Bernard	
Adresse	Rue	228, Avenue A. Einstein	
	Code postal et ville	66100	PERPIGNAN
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BERTRAND	
Prénoms		Olivier	
Adresse	Rue	8, rue du roc du midi	
	Code postal et ville	66100	PERPIGNAN
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Yvette SUEUR (CPI 92 - 1232)			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11 235°02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2. .
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W /260299

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0443FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		9392	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Installation et procédé pour la production de froid par un système à sorption renversible			
LE(S) DEMANDEUR(S) : Centre National de la Recherche Scientifique 3, rue Michel Ange 75016 PARIS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		NEVEU	
Prénoms		Pierre	
Adresse	Rue	18, rue Joseph Cazeilles	
	Code postal et ville	66180	VILLENEUVE DE LA RAHO
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Yvette SUEUR (CPI 92 - (1232))			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT Application

FR0302218



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.